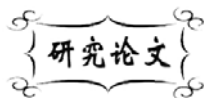


中图分类号: TG174.44
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 02-0128-08
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.12.009



Sm₂YbTaO₇ 和 La₂AlTaO₇ 的热物理性能

李 斌, 张昊明, 张红松, 刘彦旭, 汤 安, 任 波

河南工程学院 机械工程学院, 郑州 451191

摘要: 采用固相反应法制备了 Sm₂YbTaO₇ 和 La₂AlTaO₇ 氧化物, 并研究了其热物理性能。Sm₂YbTaO₇ 和 La₂AlTaO₇ 氧化物在 20°C ~ 1200°C 范围内的平均热导率分别是 0.45 W/(m·K) 和 1.71 W/(m·K), 明显低于现役的氧化钇部分稳定氧化锆陶瓷 (YSZ)。与 La₂AlTaO₇ 相比, Sm₂YbTaO₇ 较低的热导率可以归因于其取代原子与基质原子之间较高的原子质量差别, Sm₂YbTaO₇ 较高的热膨胀系数则可归因于其 A 位与 B 位离子之间较低的电负性差别。Sm₂YbTaO₇ 和 La₂AlTaO₇ 的热导率和热膨胀系数均满足热障涂层的要求, 具有做为新型热障涂层表面陶瓷层材料使用的潜力。

关键词: 热障涂层; 热导率; 热膨胀系数

热障涂层已经被证明是降低汽轮机超合金部件表面温度、并在不熔化超合金基体的条件下实现较高的能量转化效率的有效手段^[1-3]。到现在为止, 6 wt% ~ 8 wt% Y₂O₃ 稳定的氧化锆 (Y₂O₃ stabilized ZrO₂, YSZ) 依然是汽轮机关键零部件热障涂层中使用最多的陶瓷材料^[4,5]。然而在 1200°C 以上, 由于烧结收缩和长期服役下的相变问题, YSZ 陶瓷已经难以满足热障涂层进一步发展的需要。在下一代涡轮发动机中, 随着推重比的进一步提高, 发动机关键金属部件所面临的服役环境更为苛刻, 工作温度更高, 工况也变得更加复杂^[8,9]。鉴于 YSZ 陶瓷的烧结收缩及相变等缺点, 开发低热导率和较高热膨胀系数的新型热障涂层用表层陶瓷材料就显得十分重要^[10]。

近几年来, 由稀土和铝元素组成的一系列复合氧化物已经被作为新型热障涂层表面陶瓷层候选材料而得到研究^[11-15]。Zhou 等人的研究^[11]表明, 单斜相 Y₄Al₂O₉ 氧化物经过长时间热处理依然没有相变发生, 其在室温至 1000°C 范围内的热导率随着温度升高而降低, 最低热导率仅为 1.81 W/(m·K),

收稿日期: 2016-12-26

收到修改稿日期: 2017-01-23

基金项目: 河南省高校科技创新人才支持计划项目 (13HASTIT018); 河南省科技攻关计划项目 (132102210142); 河南省博士后资助计划项目 (2014069)。

第一作者: 李 斌 (1975 -), 男, 河南焦作人, 讲师。E-mail: liwhlg@126.com。

通讯作者: 张红松 (1976 -), 男, 河南睢县人, 教授。E-mail: zhsandchen@126.com。

明显低于 YSZ 陶瓷；同时在 300 K ~ 1473 K 之间的平均热膨胀系数约为 $8.91 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。与 YSZ 相比，该氧化物同时表现出较低的密度和良好的抗烧结收缩性能，已经具备做为热障涂层表面陶瓷层候选材料的潜力。Feng 等人^[12]采用第一性原理对具有钙钛矿结构的 $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ (其中的 Ln 代表稀土元素) 型氧化物的热物理性能及力学性能进行了计算，结果表明：双层钙钛矿结构 $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd 或 Dy) 的弹性常数 c_{11} 和 c_{33} 与稀土元素离子半径成反比，其体积模量 B 均小于 200 GPa，剪切模量 G 在 95 GPa ~ 110 GPa 之间，杨氏模量 E 在 160 GPa ~ 270 GPa 之间，最低热导率 k 在 1.49 W/(m·K) ~ 1.60 W/(m·K) 之间，[100] 方向的热膨胀系数在 $8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ~ $12 \times 10^{-6}/\text{K}$ 之间，而 [001] 方向的热膨胀在 $10.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ~ $13.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 之间。Abbas^[13] 发现 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ 的热导率在 1.0 W/(m·K) ~ 1.3 W/(m·K) 之间，热膨胀系数在 $8.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ ~ $11.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内，并在室温到 1600°C 范围内表现出良好的相稳定性。Lu 等人的研究^[14]表明磁铁铅矿 $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu 或 Gd) 的杨氏模量与所添加稀土元素的离子半径关系不大，而热导率则随稀土元素离子半径的减小而降低；其热导率在 1.4 W/(m·K) ~ 1.6 W/(m·K) 之间，较低的热导率主要与引入稀土离子在晶格内部所产生的应变场及 AlO_6 晶格扭曲增加声子散射有关；1000°C 热膨胀系数在 $10.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ~ $10.63 \times 10^{-6}/\text{K}$ 之间，热膨胀系数主要与稀土离子引入后增大了 A 位与 B 位离子的电负性差有关^[14]；用 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ti^{4+} 、三价稀土离子或 Al^{3+} 掺杂后，磁铁铅矿 $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 的热导率还可进一步降低，热膨胀系数可进一步改善并表现出良好的高温相稳定性^[15,16]；但该材料与尖晶石相 $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 复合后，其热导率在 2.6 W/(m·K) ~ 3.9 W/(m·K) 之间，热膨胀系数则处于 $8.41 \times 10^{-6}/\text{K}$ ~ $8.49 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内^[16]。Liu 等人^[17]指出 Yb 掺杂 $\text{Ba}_2\text{DyAlO}_5$ 依然保持钙钛矿结构，其热导率随 Yb 掺杂量的增加呈现先降低后增大的趋势，最低为 1.02 W/(m·K)，热膨胀系数高达 $11.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，并在室温至 1400°C 范围内具有较好的相稳定性。这几种材料之所以具有较低的热导率，与其复杂的晶体结构、元素组成及较高的原子量有直接关系^[4,18]。

相比之下， $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 同样具有较大的原子量、复杂的晶体结构及元素构成。研究表明 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 具有良好的光催化反应活性^[19]。然而，该氧化物的热物理性能却鲜有文献公开报道。该材料属于 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}_1\text{B}^{5+}_2\text{O}_7$ 型氧化物。以 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 为基础，本文尝试用 Sm^{3+} 和 Yb^{3+} 分别替代其中的 La^{3+} 和 Al^{3+} ，采用固相反应法制备 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 氧化物，对其相组成及热物理性能进行研究。

1 实验材料与方法

本文以 Ln_2O_3 (Ln = La, Yb 和 Sm, 纯度 > 99.9, 惠州瑞尔化学科技有限公司)、 Al_2O_3 (纯度 > 99.9, 天津科密欧化学试剂有限公司) 和 Ta_2O_5 (纯度 > 99.9, 北京兴荣源科技有限公司) 为原料，采用传统的固相反应法制备 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 和 La_3TaO_7 氧化物。

首先根据化学式计算并称量所需的氧化物原料，将各原料在玛瑙研钵中充分混合，再将混合后的适量粉末在模具中压制成 $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的预制坯体。在固相法合成 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 时，首先将 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 预制坯体在 1400°C 下连续两次烧结 10 h，两次烧结之间重新研磨使其尽可能地充分反应，最后在 1600°C 下保温 10 h 得到最终样品；而合成 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 时则只需在 1600°C 下保温 10 h 即可。

用日本理学公司的 Rigaku D/max-2000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合成固溶体的相组成。用日本日立公司的 HITACHI/S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析样品的显微组织；在分析前，先将用细砂纸充分研磨后的样品在 1500°C 下热腐蚀 2 h。用德国 Netzsch 公司的 DIL 402C 型高温热膨胀仪测量样品在 20°C ~ 1200°C 范围内的热膨胀系数，样品尺寸约为 3 mm × 4 mm × 25 mm。用阿基米德排水法测量样品的实际密度 (ρ)。用德国 Linseis 公司的 LFA-1000 型热导仪测量样品在室温至 1200°C 范围内的热扩散系数 (λ)；为避免激光穿过高温下半透明的样品，测量前在样品的上

下两个表面均匀涂上一层石墨。

以 Ln_2O_3 、 Al_2O_3 和 Ta_2O_5 的比热为基础, 用纽曼-科普定律计算 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 的比热 (C_p)。根据得到的热扩散系数、比热及密度, 采用式 (1) 计算得到样品的热导率 (k), 采用式 (2) 进一步排除样品气孔率 (φ) 的影响得到最终热导率 (k_0):

$$k = C_p \cdot \rho \cdot \lambda \quad (1)$$

$$\frac{k}{k_0} = 1 - \frac{4\varphi}{3} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 相结构及显微组织

图 1 (a) 给出了本文所制备的 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 氧化物的 XRD 图谱。为便于对比, Li 等人^[19]制备的 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的 XRD 图谱示于图 1 (b)。由图 1 可知, 本文所合成的 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 氧化物与文献 [19] 中报道的相应氧化物的 XRD 图谱完全一致, 这表明本文成功合成了纯净的、具有单一晶体结构的 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 。

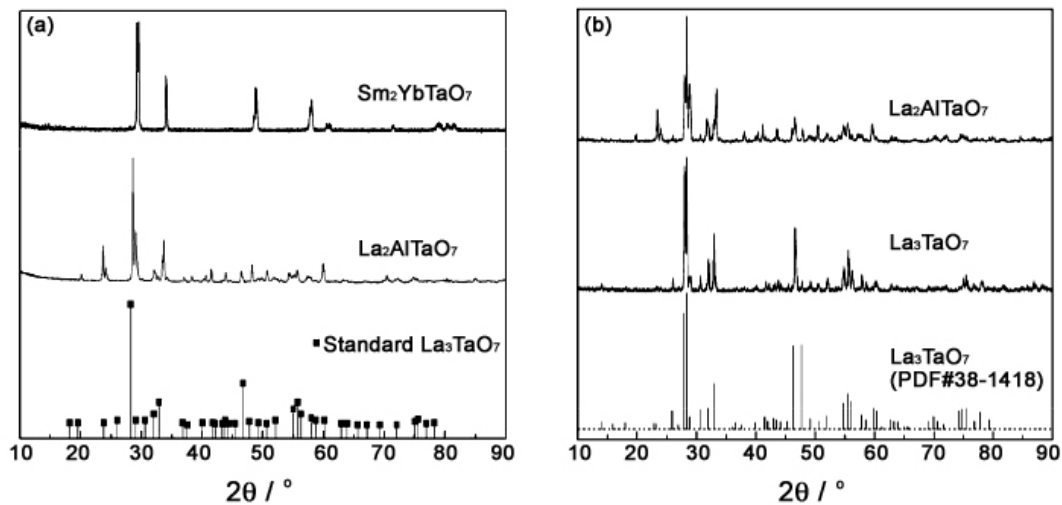


图 1 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 的 XRD 图谱
Figure 1 XRD patterns of $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ and $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$

在 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的晶体结构中存在三种典型位置的离子, 一种是歪曲立方顶点的 La^{3+} 离子, 一种是扭曲五角双锥点的 Al^{3+} 或 La^{3+} 离子, 另一种是位于八面体的 Ta^{5+} 离子。其晶体结构的典型特征是存在与正交轴平行的 Z 字形共角八面体链^[20,21]。这一复杂的晶体结构有利于获得较低的热导率。而 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 则表现出典型的萤石晶体结构。 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 均属于 $\text{Ln}_2\text{B}^{3+}_1\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$ 型氧化物^[22], 而该类氧化物与也属 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型氧化物范畴^[23,24]。

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型氧化物的晶体结构与 A 位离子和 B 位离子的离子半径 R_A/R_B 比直接相关。一般而言, 当 $1.46 < R_A/R_B < 1.78$ 时易形成稳定的焦绿石结构, 当 $R_A/R_B < 1.46$ 时易形成萤石结构, 而当 $R_A/R_B > 1.78$ 时则形成 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型单斜相结构^[25]。 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Al^{3+} 和 Ta^{5+} 的离子半径分别是 1.16 Å、1.079 Å、0.985 Å、0.054 Å 和 0.068 Å, 计算得到 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 氧化物的离子半径比 R_A/R_B

分别 1.33 和 1.90。因此, $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 呈现出典型的萤石晶体结构, $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 表现出单斜相, 这与文献^[19]报道的结果一致。

图 2 所示为合成的 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 氧化物的显微组织。由图 2 可知, 这两种氧化物均具有较为致密的显微组织。测试表明, 这两种氧化物的相对密度分别是 94.2% 和 96.2%。但两种氧化物的晶粒大小不均匀。 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 中, 小晶粒尺寸约在 $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 之间, 大晶粒尺寸约在 $5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 之间; 而 La_3TaO_7 中, 小晶粒尺寸约为 $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 之间, 大晶粒尺寸约为 $3\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 之间。

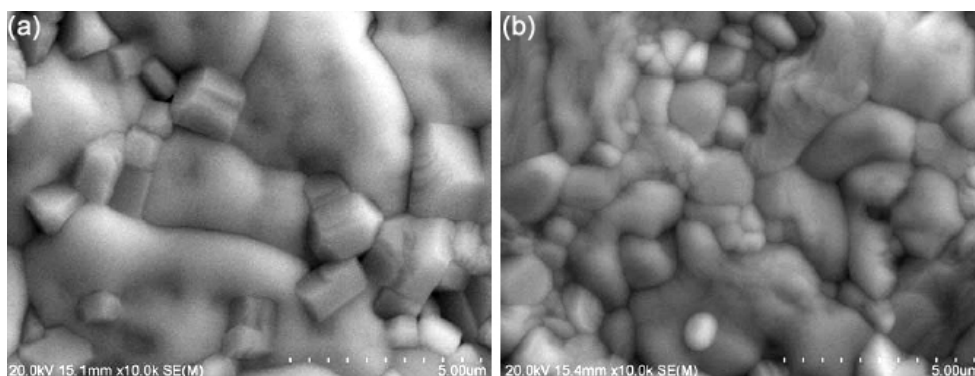


图 2 (a) $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 和 (b) $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 氧化物的扫描电镜照片
Figure 2 SEM micrographs of (a) $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ and (b) $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$

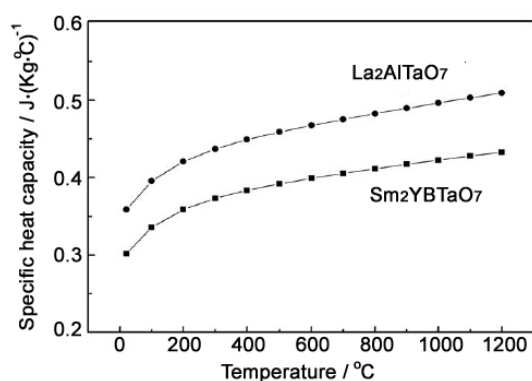


图 3 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的比热
Figure 3 Specific heat capacity of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$

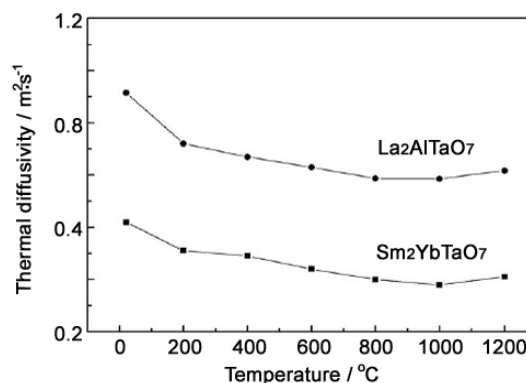


图 4 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的热扩散系数
Figure 4 Thermal diffusivity of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$

2.2 热导率

采用纽曼-科普定律计算得到的 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的比热随温度的变化关系如图 3 所示, 显然, 两种氧化物的比热均随温度的升高而逐渐增大, 其中 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的比热明显大于 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 。图中的曲线分别由式 (3) 和式 (4) 给出:

$$\text{La}_2\text{AlTaO}_7: C_p = 0.42446 + 0.00006T - 7149.5712T^{-2} \quad (3)$$

$$\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7: C_p = 0.36702 + 0.00004T - 6787.30665T^{-2} \quad (4)$$

$\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 氧化物的热扩散系数随温度的变化关系如图 4 所示。在室温至 1000°C 之间, 二者的热扩散系数均随温度升高而降低, 表现出典型的声子导热机制。而在 $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 之间, 热扩散系数则略微升高, 这归功于高温下的辐射热传导。 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 的热扩散

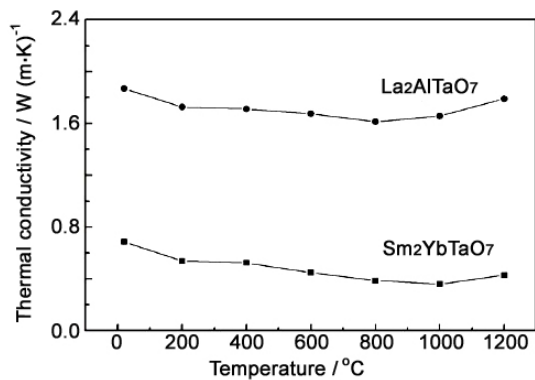


图 5 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的热导率
Figure 5 Thermal conductivity of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$

系数分别在 $0.62 \text{ m}^2/\text{s} \sim 0.92 \text{ m}^2/\text{s}$ 之间和 $0.21 \text{ m}^2/\text{s} \sim 0.42 \text{ m}^2/\text{s}$ 之间。

根据两种氧化物的密度、比热和热扩散系数, 采用式 (1) 和式 (2) 计算得到的热导率示于图 5。由图可知, 在室温至 1000°C 范围内, 二者的热导率均随温度升高而降低。当温度超过 1000°C 时, 热导率由于辐射传热的影响均略微增加^[22]。 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 在室温至 1000°C 之间的平均热导率分别是 $0.49 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $1.70 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 很明显 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 具有较低的热导率, 同时二者热导率明显小于 8YSZ。

根据声子导热理论, 无机非金属材料的晶格热导率与声子平均自由程成正比。而氧化物晶格

中存在的取代原子、空位及错位等点缺陷可显著增加声子散射, 从而降低声子平均自由程, 进而降低材料的热导率。 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 可以看作是三价金属阳离子进入 Ta_2O_5 晶格而形成的固溶体^[26,27]。为了维持局部的电中性, 三价金属阳离子进入 Ta_2O_5 晶格取代 Ta^{5+} 的位置时会引入氧空位。该缺陷化学方程式用 Kröger-Vink 符号表示如下 (其中 $\text{Ln}_{\text{Ta}}^{\prime\prime}$ 代表占据 Ta^{5+} 位置的 Ln^{3+} 离子, V_O 代表氧空位, $\text{O}_\text{O}^{\times}$ 代表 O^{2-}):



由此可以看出, $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 晶格中的氧空位密度明显高于 8YSZ。因此, 这两种氧化物的热导率明显低于 8YSZ。

此外, 取代原子与基质原子之间离子半径与质量的差别也能有效增加声子的散射, 从而降低声子的平均自由程。取代原子对声子平均自由程的影响可用式 (6) 表示:

$$\frac{1}{l_p} = \frac{a^3}{4\pi v^4} \omega^4 c \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 \quad (6)$$

其中 a^3 、 v 、 ω 、 c 、 M 和 ΔM 分别代表原子体积、声波横向速度、声子频率、原子密度、基质原子平均原子质量间距及基质原子与取代原子之间的原子质量差别。

由式 (6) 可知, 基质原子与取代原子之间较大的尺寸及质量差别有助于降低声子的平均自由程, 从而有利于热导率的降低。Sm、Yb、La、Al 和 Ta 的原子量分别是 150.4、173、138.9、26.98 和 180.9, (Sm + Yb) 与 Ta 之间的原子量差别是 142.5, (La + Al) 与 Ta 之间的原子量差别 15.02。因此 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 中声子的散射程度明显大于 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$, 因此其具有较低的热导率。

2.3 热膨胀系数

$\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 热膨胀系数随温度的变化关系如图 6 所示。很明显, 二者的热膨胀系数均与温度成正比。这是因为材料的热膨胀系数与晶格间平均间距密切相关。晶格振动随温度升高而逐渐加强, 原子间平均距离也会随温度升高而增大, 因此二者的热膨胀系数与温度成正比。

由图 6 还可以看出, $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 的热膨胀系数明显大于 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 。根据热膨胀理论, 热膨胀系数与材料晶格平均原子间距成正比, 而原子间平均间距与晶格组成元素间离子键强密切相关, 如

式 (7) 所示^[28]:

$$I_{A-B} = 1 - \exp\left[-\frac{(x_A - x_B)^2}{4}\right] \quad (7)$$

其中 I_{A-B} 是 A 位离子和 B 位离子间键强, x_A 和 x_B 分别代表 A 位离子和 B 位离子的平均电负性。由式 (8) 可知, 材料的热膨胀系数随 A 位离子和 B 位离子间电负性差减小而增大。 Sm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 La^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ta^{5+} 和 O^{2-} 的电负性分别是 1.17、1.2、1.10、1.61、1.5 和 3.44。在 SmYbTaO_7 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 这两种氧化物中, A 位离子和 B 位离子分别对应金属阳离子和氧离子, 因此 SmYbTaO_7 中 A 位离子与 B 位离子间电负性差别明显小于 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$, 故 SmYbTaO_7 的热膨胀系数明显高于 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 。

在 $50^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 范围内, SmYbTaO_7 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的平均热膨胀系数分别是 $9.66 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $8.03 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的热膨胀系数虽然偏低, 但依然接近 8YSZ, 满足热障涂层对热膨胀系数的要求。

3 结 论

采用固相反应法成功制备了 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 氧化物, 其中 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 具有典型的萤石晶体结构, 而 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 则具有典型的单斜相结构。两种氧化物的显微组织结构致密, 晶界清晰, 无其它相或未反应物存在。由于较大的取代原子与基质原子间的质量差别, $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 具有较低的热导率。 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 较低的 A 位离子与 B 位离子间电负性差别使其热膨胀系数明显高于 LaAlTaO_7 。 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 良好的热物理性能使其具备了做为新型热障涂层的陶瓷层候选材料得到应用的潜力。

参考文献

- [1] HARDWICKE CU, LAU YC. Advances in thermal spray coatings for gas turbine and energy generation: a review [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22: 564-576.
- [2] KUMAR V, BALASUBRAMANIAN K. Progress update on failure mechanism of advanced thermal barrier coatings: a review [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90: 54-82.
- [3] WANG L, WANG Y, SUN XG, et al. Thermal shock behavior of YSZ and double-ceramic-layer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying [J]. Ceramics International, 2012, 38: 3595-3606.
- [4] CLARKE DR. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings [J]. Surface Coatings Technology, 2003, 163: 67-74.
- [5] MOHAN P, YUAN B, PATTERSON T, et al. Degradation of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by vanadium pentoxide, phosphorous pentoxide, and sodium sulfate [J]. Journal of the America Ceramic Society, 2007, 90: 3601-3607.
- [6] ANGLE JP, STEPPAN JJ, THOMPSON PM, et al. Parameters influencing thermal shock resistance and ionic conductivity of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) with dispersed second phases of alumina or

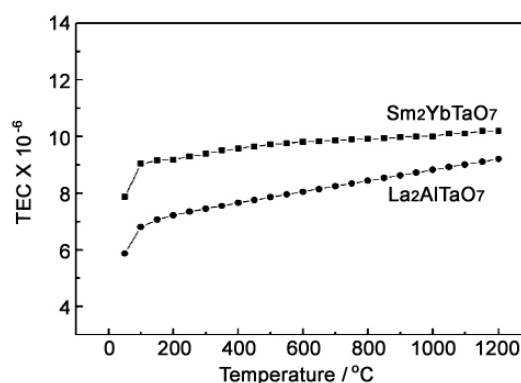


图 6 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ 的热膨胀系数
Figure 6 Thermal expansion coefficients of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$

- mullite [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 4327–4336.
- [7] LIMARGA AM, SHIAN S, LECKIE RM, et al. Thermal conductivity of single and multi-phase compositions in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 3085–3094.
- [8] PADTURE NP, GELL M, JORDAN EH. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. *Science*, 2002, 296: 280–284.
- [9] WANG L, WANG Y, SUN XG, et al. A novel structure design towards extremely low thermal conductivity for thermal barrier coatings: experimental and mathematical study[J]. *Materials & Design*, 2012, 35: 505–517.
- [10] FERGUS JW. Zirconia and pyrochlore oxides for thermal barrier coatings in gas turbine engines [J]. *Metallic Materials Transaction E*, 2014, 6: 118–131.
- [11] ZHOU X, XU ZH, FAN XZ, et al. $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ceramics as novel thermal barrier coating materials for high-temperature applications [J]. *Materials Letter*, 2014, 134: 146–148.
- [12] FENG J, XIAO B, ZHOU R, et al. Anisotropic elastic and thermal properties of the double perovskite slab-rock salt layer $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd or Dy) natural superlattice structure [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 3380–3392.
- [13] XIE XY, GUO HB, GONG SK, et al. Lanthanum-titanium-aluminum oxide: a novel thermal barrier coating material for applications at 1300°C [J]. *J Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31: 1677–1683.
- [14] LU H, WANG CA, ZHANG C, et al. Thermo-physical properties of rare-earth hexaaluminates $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln: La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) magnetoplumbite for advanced thermal barrier coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 1297–1306.
- [15] LU HR, WANG CA, ZHANG CG. Low thermal conductivity Sr^{2+} , Zn^{2+} and Ti^{4+} ions co-doped $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ for potential thermal barrier coating applications [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 16273–16279.
- [16] WANG YH, OUYANG JH, LIU ZG. Preparation and thermo-physical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (x=0, 0.1, 0.2) ceramics [J]. *Ceramics International*, 2009, 485: 734–738.
- [17] LIU L, WANG YH, MA Z, et al. Preparation and thermophysical properties of Yb-doped $\text{Ba}_2\text{DyAlO}_5$ ceramics [J]. *Materials Letter*, 2015, 144: 33–35.
- [18] CLARKE DR, PHILLPOT SR. Thermal barrier coating materials [J]. *Materials Today*, 2005, 8: 67–74.
- [19] LI YX, CHEN G, ZHANG HJ, et al. Photocatalytic water splitting of $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ and the effect of aluminum on the electronic structure [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70: 536–540.
- [20] OUYANG SX, ZHANG HT, LI DF, et al. Electronic structure and photocatalytic characterization of a novel photocatalyst AgAlO_2 [J]. *Journal of Physics and Chemistry B*. 2006, 110: 11677–11682.
- [21] ABE R, HIGASHI M, SAYAMA K, et al. Photocatalytic activity of R_3MO_7 and $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (R=Y, Gd, La; M = Nb, Ta) for water splitting into H_2 and O_2 [J]. *Journal of Physics and Chemistry B*. 2006, 37: 2219–2226.
- [22] LIU ZG, OUYANG JH, ZHOU Y, et al. Influence of ytterbium- and samarium-oxides codoping on structure and thermal conductivity of zirconia ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 647–652.
- [23] WU J, WEI XZ, PADTURE NP, et al. Low thermal conductivity rare earth zirconates for potential thermal barrier coating applications [J]. *Journal of the America Ceramic Society*, 2002, 85: 3031–3035.
- [24] SONG ZH, QING YS, GE XC, et al. Preparation and thermophysical properties of fluorite-type samarium-dysprosium-cerium oxides [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 55–61.
- [25] SUBRAMANIAN MA, ARAVAMUDAN G, SUBBA RAO GV. Oxide pyrochlores: a review [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1983, 15: 55–143.
- [26] KHAW CC, TAN KB, LEE CK, et al. Phase equilibrium and electrical properties of pyrochlore and zirconolite phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Ta}_2\text{O}_5$ system [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 671–680.
- [27] VANDERAH TA, GUZMAN JL, NINO JC, et al. Stability phase-field and pyrochlore formation sections

- of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system [J]. Journal of the America Ceramic Society, 2008, 91: 3659–3662.
- [28] RAN HL, AN CW, GUANG CZ, et al. Thermo-physical properties of rare-earth hexaaluminates $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln: La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) magnetolumbite for advanced thermal barrier coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35: 1297–1306.

※ ※

Thermophysical Properties of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$

LI Bin, ZHANG Hao-Ming, ZHANG Hong-Song, LIU Yan-Xu, TANG An, REN Bo
School of Mechanical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China

Abstract: The $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ oxides were prepared by solid state reaction method and their thermophysical properties were investigated. The average thermal conductivities of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ are 0.45 W/(m·K) and 1.71 W/(m·K) in the temperature range of 20°C ~ 1200°C, which are lower than that of 8YSZ. As compared to $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$, the relative low thermal conductivity of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ can be attributed to the relative high atomic difference between the substituted and substituting atoms. Because of the relative low electro-negativity difference of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$, the thermal expansion coefficient of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ is higher than that of $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$. Their excellent thermophysical properties means that $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ oxides can be explored novel candidates for thermal barrier coatings.

Keywords: Thermal barrier coatings; Thermal conductivity; Thermal expansion coefficient